

平成30年度
新潟大学理学部第3年次編入学試験
化 学 科
筆記試験問題（化学）

注意事項

1. 開始の合図があるまでこの冊子を開いてはいけません。
2. 試験開始後、次のものが配布されているか確認してください。
問題冊子1部，解答用紙3枚，下書き用紙3枚
3. 問題は全部で3問あります。3問すべて解答してください。
各解答用紙に受験番号を記入してください。
4. 解答時間は120分です。途中で退席することはできません。
5. 試験終了後、問題冊子と下書き用紙は各自持ち帰ってください。

I. 以下の問い1と2に答えよ。

1. 金属イオンの系統的定性分析では、硫化物沈殿を作るときの水素イオン濃度が重要である。 Cd^{2+} と Zn^{2+} を $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($\equiv \text{mol dm}^{-3}$)ずつ含む溶液から、両イオンを分離(Cd^{2+} は99%以上沈殿し Zn^{2+} は0.01%以下しか沈殿しない)できる水素イオン濃度について、以下の問いに答えよ。活量係数は考慮しなくて良い。定数等は以下の値を使え。

$K_{\text{sp}}(\text{CdS}) = 2.0 \times 10^{-28} \text{ M}^2$, $K_{\text{sp}}(\text{ZnS}) = 2.0 \times 10^{-24} \text{ M}^2$ 。 H_2S の $\text{p}K_{\text{a1}} = 7.0$, $\text{p}K_{\text{a2}} = 14.0$ 。硫化水素を飽和させるので $[\text{H}_2\text{S}] = 0.10 \text{ M}$ で一定と見なせる。 $\sqrt{2} = 1.4$, $\sqrt{3} = 1.7$, $\sqrt{5} = 2.2$ 。

- 溶液中の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を, K_{a1} , K_{a2} , $[\text{H}_2\text{S}]$, $[\text{S}^{2-}]$ を用いて表せ。
 - CdS が99%以上沈殿する $[\text{H}^+]$ の上限を求めよ。
 - 実験操作を誤って, $[\text{H}^+] = 0.050 \text{ M}$ で硫化物を沈殿させた。 Zn^{2+} が沈殿せずに溶液に残る割合を求めよ。
2. 異核二原子分子の双極子モーメントは、その分子のイオン結合性あるいは共有結合性を評価するのに用いられる。このことに関して、以下の問いに答えよ。
- LiF と LiBr 内の結合が完全にイオン性であると仮定したとき、各分子の双極子モーメントを計算せよ。結合距離は LiF が $1.6 \times 10^{-10} \text{ m}$, LiBr が $2.2 \times 10^{-10} \text{ m}$ である。電気素量を $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ とせよ。
 - LiF と LiBr の双極子モーメントの実測値は、 LiF が $2.1 \times 10^{-29} \text{ C m}$, LiBr が $2.4 \times 10^{-29} \text{ C m}$ である。この値と a の結果を比べ、どちらの分子のイオン結合性が高いか述べよ。
 - LiF と LiBr でイオン結合性が異なる理由を説明せよ。

II. 以下の問い1から3に答えよ。

1. 水素原子の電子の束縛エネルギー E は n を主量子数として式①で表される。

$$E = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{e^2}{n^2} \quad \text{①}$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 a_0 はボーア半径、 e は素電荷である。この式に関する以下の問いに答えよ。

- 水素原子の発光スペクトルの波長 λ は、 n_1, n_2 を 1 以上の整数 ($n_1 < n_2$) として $1/\lambda = R(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$ の形式で表すことができる。このとき、定数 R を式①中の記号およびプランク定数 h と光速 c を用いて表せ。
- 水素原子の電子軌道は式①で表されるエネルギー以外に、その形状が主量子数 n により変化する。その変化のうち電子分布の平均半径、波動関数の節の数に関して簡単に記述せよ。

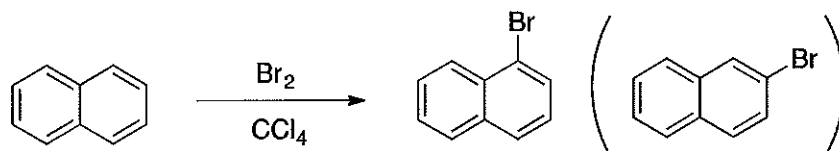
2. N_2 分子の分子軌道に関する以下の問いに答えよ。

- 窒素原子の2p 原子軌道由来の分子軌道のうち、電子が占有している軌道の名称を例にならって記せ。
例： $\sigma 2s$ $\sigma 2s^*$
- N_2 分子の共有結合に関する結合次数を書け。計算方法も示すこと。
- N_2^+ イオンの結合エネルギーに最も近い結合エネルギーを持つと考えられる分子（イオン）を O_2, O_2^+, O_2^- のうちから選んで書け。理由を結合次数に基づいて示すこと。

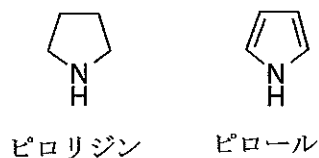
3. 温度 500 K の熱浴 A と温度 300 K の熱浴 B との間でカルノーサイクルを作動させ、熱を仕事に変換する。カルノーサイクルが 1 サイクル作動する間に、熱浴 A から 1.0 kJ の熱をカルノーサイクルに供給した。このとき何 J の仕事を得られるかを求めよ。解答では熱浴 A と熱浴 B のエントロピー変化 $\Delta S_A, \Delta S_B$ について言及すること。

III. 以下の問い1から5に答えよ。

- 1,4-ジメチルシクロヘキサンの2つの異性体のうち、どちらの異性体が熱力学的に安定か、理由と共に答えよ。
- 3-クロロ-1-プロペンのエタノールによる加溶媒分解反応は、1-クロロプロパンと比べて14倍速く進行する。この反応速度の違いを説明せよ。
- ナフタレンのブロモ化では1-ブロモナフタレンが得られ、2-ブロモナフタレンは得られない。選択的に反応が進行する理由を、反応中間体カチオンの共鳴構造式を書いて説明せよ。



- ピロリジンの pK_b は2.7であるのに対して、ピロールは13.6である。塩基性に大きな違いが生じる理由を記せ。



- 次の反応a~cで得られる主生成物(有機化合物)(ア)~(ウ)の構造式を書け。ただし、(ウ)については立体化学がわかるように書くこと。

